

**X線反射率測定による高分子のフッ素化が
酸発生剤分布に与える影響の解明**
**Effects of Fluorination of Polymers on Acid Generator Distribution Studied
by X-ray Reflectivity Measurement**

小野寺純一^a, 岩井 武^a, 三村 岳由^a, 入江 真樹子^a, 田川 精一^b, 古澤 孝弘^b,
福山 雄大^b, 山本洋揮^b, 廣沢 一郎^c, 小金澤 智之^c, 堀江 一之^c
Junichi Onodera^a, Takeshi Iwai^a, Takeyoshi Mimura^a, Makiko Irie^a, Seiichi Tagawa^b, Takahiro Kozawa^b,
Takehiro Fukuyama^b, Hiroki Yamamoto^b, Ichiro Hirose^c, Tomoyuki Koganezawa^c, Kazuyuki Horie^c

^a東京応化工業株式会社, ^b大阪大学, ^c財団法人高輝度光科学研究センター
^aTokyo Ohka Kogyo Co. Ltd, ^bOsaka University, ^cJASRI.

現在の半導体加工においてはポリマーと酸発生剤と呼ばれる化合物からなる化学増幅型レジストという材料が主に用いられている。このレジストを薄膜化した際の酸発生剤の膜中分布を X 線反射率測定を用いて検証した。

キーワード： 次世代リソグラフィ、超微細加工材料、半導体製造、酸発生剤、ナノ分布

背景と研究目的：

過去半世紀以上、半導体デバイスの縮小、高集積化はリソグラフィと呼ばれる超微細加工技術の発展により牽引されている。リソグラフィ技術の進歩は主にパターン転写に用いられる露光源の短波長化、その被写体となるレジストと呼ばれる高分子材料の高性能化によって達成されてきた。特に酸触媒反応を利用する化学増幅型レジストの導入はこのようリソグラフィ開発に大きなインパクトを与えた。現在のリソグラフィでもこの化学増幅型レジストが利用されており、次世代加工ではこれを用いて幅 22 nm のパターンを 1 nm 程度の精度で作製することが要求されている。しかし、レジストに含まれるポリマー材料の大きさを考えるとこれは材料の限界に迫るものである。この厳しい要求を満たすに当たり従来の加工では考えられていなかった様々な問題が浮上している。その中の一つが酸触媒反応の均一性である。

化学増幅型レジストは露光により酸発生剤から酸が生じ、ポリマーと酸触媒反応を起こすことで露光部分のみポリマーの性質を変化させる。反応部分、もしくは未反応部分を除去することでパターンが作製される。ここでの反応は酸触媒反応であるため酸が拡散し、ある程度広い範囲で性質を変えることが出来るが、許容される拡散距離にも限界があるため酸発生剤の初期分布が不均一だった場合は虫食いのような揺らぎがパターンの断面に生じる。この揺らぎは非常に小さいため従来の加工では無視することが出来たが、前述のような厳しい要求を満たすためにはこの揺らぎも無視することが出来なくなっている。従って酸発生剤の分布及び分布を制御する要因の解明は次世代半導体加工において非常に重要となる。

当研究グループは 2006B 期から SPring-8 の放射光を利用して化学増幅型レジスト薄膜中の酸発生剤分布を調べており、これまでで計 8 度、課題を採択され実験を行っている[1][2]。これまでの結果から、酸発生剤は膜中の濃度増加と共に不均一分布していくことが分かっており、その傾向は酸発生剤の構造に依存することも分かっている。このような分布を示す要因としては膜の表面エントロピーによる作用と水素結合によるポリマーと酸発生剤の間の作用、これら二つが競争的に働いていることが考えられる。

本課題でも同様に X 線反射率測定を用いることで深さ方向の酸発生剤分布を測定する。ポリマーには、高分子と酸発生剤との相互作用を変えるため、フッ素を導入した高分子を使用し、これまで測定してきた炭化水素系のポリマー材料との比較を図る。

実験：

ポリマーには保護基及び側鎖中にフッ素を含むノルボルネンポリマーを選択、酸発生剤には Triphenylsulfonium-triflate (TPS-tf)、Triphenylsulfonium-nonaflate (TPS-nf) と Diphenyliodonium-triflate (DPI-tf) を選択した。TPS-tf、TPS-nf は実際のリソグラフィプロセスでの利用を見越したもの、DPI-tf は構造中にヨウ素(重元素)を含むため反射率測定において高いコントラストを得られるだろうとの予測を元を選んでいる。酸発生剤はポリマーに対して 0、10、20、30 wt% の四種類としている。これらを溶媒に溶かしスピコートにて 6 inch のシリコン基板上に塗布、100 °C で加熱することで溶媒を除去した。全てのサンプルの膜厚は約 50 nm となるように調整している。

これらのサンプルに対して X 線反射率測定を行った。ビームラインは BL19B2 を利用、X 線のエネルギーはサンプルへのダメージを避けるため 15 keV とし、 2θ を $0\sim 4^\circ$ の範囲で 0.01° づつ変化させながら測定を行った。解析には RIGAKU 社の反射率解析ソフト GXRR を用いて反射率結果のシミュレーションを作製、それを実際の測定結果と比較しシミュレーションと測定値間で良い一致が得られた場合のシミュレーションパラメーター、この場合は密度、膜厚、界面粗さを実際の値として採用する。

結果および考察：

実際の測定結果の一部を Fig. 1 に示す。ポリマーのみの膜からはこれまでの実験と同様の反射率結果を得られたが、酸発生剤を導入した膜では $2\theta = 3$ にてそれまでの傾向に比べて大きな振幅

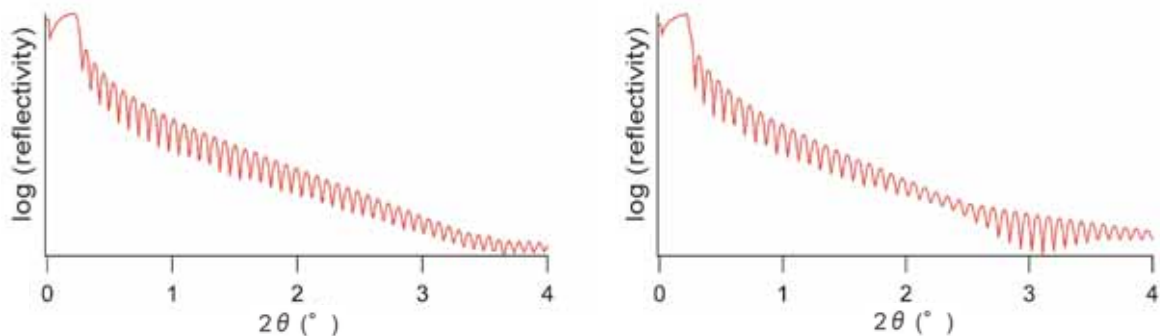


Fig. 1 (a) ポリマーのみの膜及び(b)TPS-nf をポリマーに対し 30 wt%導入した膜の反射率測定結果。酸発生剤を導入した膜では基板付近に他と密度の違う薄い層が存在しているのが確認できる。

の増加が確認できる。これは酸発生剤を含むサンプル中に他とは密度の異なる薄い層が存在していることを示している。ポリマーのみの膜ではこれが見られておらず、また今回用いたサンプルはポリマーと酸発生剤の二種類の物質しか含んでいないことを考えると、この薄い層は酸発生剤によって形成されたと思われる。したがって今回のようなフッ素を含むポリマーを選択した場合でも、酸発生剤は膜中に不均一に分布することが考えられる。どの濃度から不均一分布が始まるか、また濃度を増加させていった場合いずれ不均一分布も変わらなくなるのか、これらについてはまだ解析をより詳細に進めていく必要がある。

今後の課題：

酸発生剤濃度ごとの深さ方向密度プロファイルを作成する。また酸発生剤構造を変化させたものについても同様に密度プロファイルを作成する。

参考文献：

- [1] T. Fukuyama, T. Kozawa, S. Tagawa, R. Takasu, H. Yukawa, M. Sato, J. Onodera, I. Hirosawa, T. Koganewasa, and K. Horie: Appl. Phys. Express **1** (2008) 065004.
- [2] T. Fukuyama, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, M. Irie, T. Mimura, T. Iwai, J. Onodera, I. Hirosawa, T. Koganewasa, and K. Horie, Jpn. J. Appl. Phys., in press